

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58-42472

⑫ Int. Cl.³
B 41 J 3/20
H 01 C 7/00
H 01 L 49/00

識別記号
1 0 3

庁内整理番号
8004-2C
6918-5E
6370-5F

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月11日

発明の数 2
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ サーマルヘッド

⑮ 特 願 昭56-140653
⑯ 出 願 昭56(1981)9月7日
⑰ 発 明 者 山崎兵平
東京都世田谷区北烏山7丁目21

⑱ 出 願 人 番21号株式会社半導体エネルギー研究所
株式会社半導体エネルギー研究所
東京都世田谷区北烏山7丁目21
番21号

明 細 書

1. 発明の名称

サーマルヘッド

2. 特許請求の範囲

1. 基板上の発熱体層上に炭素または炭素を主成分とする耐摩耗層が設けられたことを特徴とするサーマルヘッド。
2. 基板上に非晶質または微結晶性を有する半非晶質構造を有する炭素または珪素を主成分とする発熱体層が設けられたことを特徴とするサーマルヘッド。
3. 特許請求の範囲第2項において、前記炭素または珪素の不純物が0.01~5%添加された炭素または珪素を主成分とする発熱体層が設けられたことを特徴とするサーマルヘッド。
4. 特許請求の範囲第2項または第3項において、水素またはハロゲン元素が0.01~20%添加されたことを特徴とするサーマルヘッド。

(a)

3. 発明の詳細な説明

本発明は感熱記録用サーマルヘッドに関するもので、特に耐摩耗層を熱伝導率が固体中で最大であり最も耐摩耗性を有する炭素または炭素を主成分とする材料により設けることを目的としている。

本発明は発熱体層を非晶質(アモルファス以下ASという)または $\Phi 5 \sim 200 \text{ \AA}$ の大きさの微結晶性を有する半非晶質(セミアモルファス以下SASという)の如きプラズマ気相法による $100 \sim 450^\circ \text{C}$ 乃至しくは $200 \sim 350^\circ \text{C}$ の低温で形成する炭素または炭素を主成分とする材料により設けることを目的としている。

本発明はかかる耐摩耗層または発熱層がプラズマ気相法すなわち $0.01 \sim 10 \text{ torr}$ の減圧下にて直流、高周波($500 \text{ KHz} \sim 50 \text{ MHz}$)またはマイクロ波(例えば 2.45 GHz)の同位数の電磁エネルギーを加えてグローまたはアーク放電を発生させてプラズマ化し、かかる電磁エネルギーにより気化した反応性気体例えばエチレン、プロパン

(a)

等の炭化水素ガスを活性化、分解せしめることによりAGまたはBAGの絶縁性の炭素または炭素中の水素、窒素が30モル以下に含有した炭素を主成分とする被膜を形成せんとするものである。

本発明はかかるプラズマ気相法により形成した炭素被膜のエネルギーバンド中が2.5eV以上代数的には3eVを有する絶縁体でありかつその熱伝導率は2.5以上代数的には5.0(W/cm deg)とダイヤモンドの0.80(W/cm deg)に近いきわめてすぐれた高い値を有する。

さらに、 $\sqrt{\text{フカース係数}} \leq 500 \text{ Kg/m}^2$ 以上代数的には9500 Kg/m² というダイヤモンド類似の硬さを有するきわめてすぐれた特性を具出しかかる特性をサマールヘッドに適用してすぐれた耐摩耗性、感熱高速度応答性を有せしめたものである。

さらに本発明はかかるAGまたはBAGの450℃以下で作られた炭素中にII価またはV価の不

(3)

メチレン(CR)、メタン系炭化水素(CRH)等の気体または気体を一部も含んだ場合はナトリウムシラン((CR)₄Si)、ナトリエチルシラン((CR)₂Si₂)等を用いてもよい。前者にあつては炭素に水素が30モル以下でBAGとすると0.01~5モルと低く存在しつつも炭素同士の共有結合が強くダイヤモンドと類似の物性を有していた。また後者にあつては水素が0.01~20モルを含み、さらに窒素を炭素の1/3~1/4含むいわゆる炭素過剰の炭化炭素であり、主成分を炭素としている絶縁性材料であつた。

以下に図面に従つて実施例を示す。

第1図は本発明に用いられたサマールプリンの元で断面図を示す。第1図(a)は第1図(A)のA-A'の断面を示す。図はB-B'の断面を示す。図面において基板上にセラミック被膜上にグレイズされたガラス層(2)、発熱体層(4)、電極(4)、耐摩耗層(5)が積層して設けられている。また第1図(c)に示す如く、感熱板が与えられる則

(3)

焼物であるナトリウムを0.1~3モル多の濃度に加えると、10~100の電気伝導度を有せしめることができる。そのためこの場合は発熱素子として用い、さらにその機械的性質より耐摩耗性を必ずしも形成させる必要がないなどの特性を有せしめることができるという他の特徴を有する。

本発明はさらに耐摩耗層を減圧状態のプラズマ気相法に用いるため、発熱層の側面に対しても上面と同様の厚さで保護することができる。そのためこれまでスパッタ法、電着法などで作られた場合、この側面をおかすために結果として耐摩耗層を上面の厚さ4μ以上(側面の厚さ0.2μ以上)を必要とした。しかし本発明においては上面も側面も0.1~0.3μあれば十分であり、結果として厚さが約1/10になつたため、さらに感熱の応答速度を向上させることができるようになった。

本発明において反応性気体は炭化水素例えば

(4)

分は発熱体層(4)上に設けて耐摩耗層(5)が設けられている。

本発明はこの耐摩耗層(5)を炭素または炭素を主成分とした材料とし、この材料をプラズマ気相法により形成するため、第1図(c)、(d)に示す如く、発熱体層の側面の厚さが耐摩耗層上面の厚さを幾分か致させることができるという特徴を有する。

これは減圧下(0.01~10 Torr)であり、反応性気体の平均自由行程が長くなり気相法を行うに際しても側面へのまわりこみが大きいためである。加えてプラズマ化し、~~反応性気体~~反応性気体同士に大きな運動エネルギーを与えて互いに衝突させ、四力八方への飛しように促していることにある。

耐摩耗層に関しては、以下の如くにして作製した。すなわち被形成面を有する基板を反応容器内に封入し、この反応容器を10 Torrまで真空引きをするとともに、この基板を加熱炉によ

(5)

り100~450℃好ましくは200~350℃例えば300℃に加熱した。その後この空間領域に水素へリウムを導入し、10⁻³~10⁻⁶ Torrにした後、電離方式または電場結合方式により電離エネルギーを加えた。例えば13.56MHz、50~500Wとし、その電離的な電圧間隔は15~150cmと長くした。それはプラズマ化した時の反応性気体である炭素はきわめて安定な材料であるため炭素または炭素が結合した高分子分子に対し高いエネルギーを与え、炭素同志互いに共有結合をさせるためである。形成された被膜に關して出力が50~150W程度ではAGが200~600WではSAGがその中間ではそれらが混合した構造が電子衝突分解では観察された。

さらにこのプラズマ化した空間領域に対し、炭化水素気体例えばメチレンまたはプロパンを導入した。するとこの反応性気体が水素化し、炭素の結合が互いに共有結合し分つて、被形成面に炭素被膜を形成させることができた。

(7)

実施例2

この実施例は実施例1と同様の硬膜のテームリングを実施例1と同様のプラズマ炭素法を用いて炭素被膜を形成させた場合である。

その製造は実施例1と同様の条件のプラズマ炭素法とした。しかし形成される被膜が導電性(抵抗性)または半導体性であることを必要とするため、形成された被膜はⅢ価またはⅤ価の不純物例えばホウ素、またはリンを添加しないかまたは不純物気体/炭化水素気体=0.01以下に添加した。AGまたはSAGの炭素またはかかる不純物を不純物気体/炭化水素気体=0.01~3%に添加した抵抗性または半導体性の被膜を形成せしめた。

すなわちかかる炭素被膜に關しては、出発物質をシラン(SiH₄, n21)、四フッ化炭素を用い、同様の100~450℃例えば200~350℃にて形成させた。高周波エネルギーは13.56MHzを10~20WとしてAG、または50~200Wとして

(8)

特開50-42472(3)

基板の温度が100~200℃にては、硬度が若干低く、また被膜への密着性が必ずしも好ましいものではなかったが、200℃以上昇温250~350℃においては、きわめて安定な強い被形成への密着性を有していた。

加熱温度は450℃以上になると、被膜との熱膨張係数の差によりストレスが内蔵してしまい問題があり、250~450℃で形成された被膜が理想的な耐摩耗材料であった。

出発炭素をTMS(C₄H₉Si)、TEB(C₆H₅Si)を用いると、形成された被膜には炭素が15~30%含まれる炭素成分が炭素の被膜であった。これでも炭素のみと同様の硬度があった。熱伝導率は炭素のみが5W/cm degであったが2~3W/cm degと少なかった。

以上の如くにして形成された炭素被膜は0.05~0.2μの厚さをもち従来の1/5~1/10の硬さであったとしても10⁴時間以上の使用に耐える耐摩耗性を有していた。

(9)

AGを形成させた。Ⅲ価の不純物は例えばホウ素をBH₃を用いて、またⅤ価の不純物は例えばリンをPH₃を用いて前記した如く微量なドーパントまたはノンドープをして用いた。形成された被膜中に水素が20%以下に含有したが炭素させることによりそれらは外部に放出されてしまった。

また炭素においては、実施例1と同様のメチレンを用いた。ここはBH₃/C₄H₉=0.01~3%、PH₃/C₄H₉=0.01~3%として形成させた。その結果電圧伝導率は10⁻³~10⁻⁶(ohm)が得られた。

以上の説明より明らかな如く、本発明はその高硬度としてプラズマ炭素法を用いるため、基板温度が100~450℃代表的には250~400℃程度300℃という従来の被膜形成方法で考えるならば低い温度で可能である。特に500℃以下であることは高硬度材料としてガラスを用いる時その熱膨張の正に列しきわめてこれを少くし、従来の高温処理による基板のそり等の大なる欠

(10)

腐を防ぐことができた。そのためサーマルブリ
ンタの発熱部が1mmあたり6本しか作れなかつ
たが、これを20本にまで高めることができる
ようになった。

以上の説明より明らかになる、本発明はその
エネルギーバンド巾2.0eV以上代表的には2.0~
3.0eVを有する絶縁性の透光性炭素を耐摩耗性材
料として用いたこと、さらに炭素または炭素を
主成分とする誘電体または半導体を発熱体層と
して用いたことを特徴としている。そのため本
発明はプラズマ気相法によりその一方または
双方を形成せしめ、従来の気相法で形成された
膜厚よりも300~500°Cも低い500°C以下の温度
で作ることができ、基板材料の選定に大きな自
由度を得、低価格化にきわめてすぐれた利便を
有していた。

本発明はプラズマ気相法を主として記した。
しかしかかる耐摩耗性が得られる膜において
イオンブレーティングその他のプラズマまたは

特開58-42372(4)

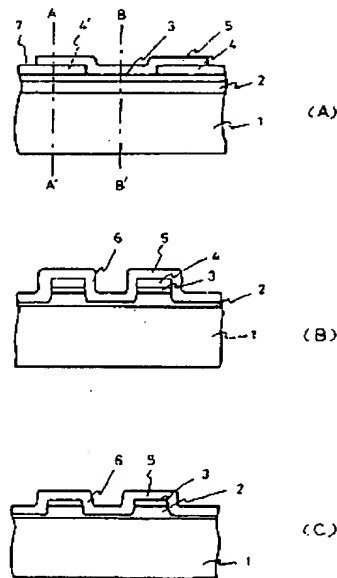
レーザ等の電磁エネルギー、光エネルギーを用いて
もよい。

本発明の実施例に於いての第1図の構造はそ
の一例を示したもので、発熱体層を単結晶とし
てトランジスタ構造であつてもよく、その他シ
リコンノリブ、ブレナー製造等に用いること
ができる。

4.図面の簡単な説明

第1図は本発明のサーマルブリンタのたて断
面図を示す。

特許代理人
株式会社半導体エネルギー研究所
代表者 山崎 昇平



第1図